Versuche zur Ermittlung des Baues hochmolekularer organischer unlöslicher Stoffe durch teilweise Hydrolyse

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rolf Weber
von Liestal

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. R. Signer angenommen.

Bern, den 9. Mai 1940.

Der Dekan:
Prof. W. Scherrer.

Versuche zur Ermittlung des Baues hochmolekularer organischer unlöslicher Stoffe durch teilweise Hydrolyse

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rolf Weber

von Liestal

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. R. Signer angenommen.

Bern, den 9. Mai 1940.

Der Dekan:
Prof. W. Scherrer.

Photomechanische Reproduktion Schüler A. G. Biel · 1941

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I N H A L T .

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
Hydrolytischer Abbau von Fleischmehl durch Natronlauge	7
Festkörperabbau an Baumwolle durch konzentrierte Salzsäure	12
Vorversuche	12
Reihenversuche	17
Anwendung der Theorie auf die Versuche mit dem Fleischmehl.	35

Diese Arbeit wurde im organisch-chemischen Institut der Universität Bern unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf S I G N E R

ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle danken für die wertvollen Anregungen und Ratschläge, seine Anteilnahme und für die persönlich verständnisvolle Erziehung zur Forschungsarbeit.

E I N L E I T U N G .

Nach dem heutigen Stand der Forschung kann der Bau der hochmolekularen organischen Stoffe als prinzipiell geklärt angesehen werden. Die Methoden zur Ermittlung des Baues derartiger Verbindungen sind äusserst mannigfaltig. Sie sind sehr verschieden, je nachdem es sich um lösliche Produkte (respiratorische Proteine, Kautschuk, Zellulosederivate etc.) oder um ganz unlösliche Materialien (native Zellulose, Keratin etc.) handelt. Die Methoden zur Erforschung löslicher Stoffe sind im Prinzip geschaffen. Anders sind die Verhältnisse bei nicht löslichen Stoffen. Ueber kristalline Körper kann man mit Röntgenaufnahmen wichtige Aufschlüsse erhalten, bei nicht kristallinen dagegen liefern physikalische Hilfsmittel, wie etwa optische Messungen unter Imbibition mit Flüssigkeiten noch gewisse Einblicke.

Bei unlöslichen hochmolekularen Stoffen gewinnen daher chemische Verfahren wieder besonderes Interesse. Man kann die Körper durch Hydrolyse abbauen zu löslichen Bruchstücken. Durch Untersuchung dieser Bruchstücke sind Rückschlüsse auf den unlöslichen Festkörper möglich.

In dieser Arbeit untersuchten wir hochmolekulare unlösliche Festkörper durch einen derartigen Abbau, legten aber besondere Sorgfalt auch darauf, den Abbauvorgang möglichst genau zu studieren. Zu diesem Zweck verfolgten wir in vielen Einzelversuchen Menge und Eigenschaft dessen,

was in Lösung ging. Der Rückschluss von den Bruchstücken auf den ursprünglichen Körper muss an Sicherheit gewinnen, wenn man den zeitlichen Verlauf des hydrolytischen Abbaus, der vom ursprünglichen Körper zum löslichen und fassbaren Produkt führt, genauer kennt. Wir untersuchten den Abbauvorgang an zwei Stoffen. Als erstes Objekt diente Fleischmehl, das durch Einwirkung von Lauge allmählich in Lösung geht. Das Ausgangsmaterial besass also eine ziemlich wenig bekannte Struktur. Demgegenüber untersuchten wir als zweites die Einwirkung von Salzsäure auf Zellulose, also einen Naturkörper von weitgehend erforschtem Bau. Die Untersuchungen mit dem zweiten System verhalfen dazu ein übersichtliches, bis zu einem gewissen Grad sogar mathematisch formulierbares Bild zu gewinnen. Von dem zweiten, in der Konstitution bekannten System aus war es dann möglich, auch die Erscheinungen am ersten, wenig erforschten weitgehend zu deuten.

Hydrolytischer Abbau von Fleischmehl durch Natronlauge.

Der Anlass zu den Studien, die in diesem Abschnitt beschrieben und gedeutet werden sollen, war folgender: Wir versuchten aus sogenanntem Fleischmehl, dem unlöslichen Rückstand der Fleischextraktbereitung, durch einen schonenden Angriff ein möglichst hochmolekulares Produkt herzustellen. Natronlauge von ca. 1 % Gehalt bringt die Faser bei Zimmertemperatur zur Quellung und allmählich zum Lösen. Entsprechend schneller erfolgt die Auflösung nahe beim Siedepunkt. Aus dem Filtrat fällt bei schwachem Ansäuern ein weisser käsiger Niederschlag mit typischem Eiweisscharakter aus, der sich in wässrigen Lösungen von Harnstoff viskosimetrieren lässt. Dabei zeigte sich, dass die Viskosität in ausserordentlich empfindlicher Weise von den Bedingungen der Auflösung abhängig ist.

Dies gab die Anregung, in Reihenversuchen die Bedingungen der Auflösung systematisch zu variieren. Vor allem untersuchten wir den Einfluss der Zeit, indem wir in Einzelversuchen die Einwirkungsdauer der Lauge auf das Fleischmehl veränderten und die übrigen Bedingungen, wie Laugenkonzentration, Temperatur und Flottenverhältnis konstant hielten. Wir führten zwei solcher Reihen durch, bei der ersten betrug die Laugenkonzentration 1 % NaOH, bei der zweiten 0,25 %. In jedem Einzelversuch einer Reihe bestimmten wir die in Lösung gegangene Menge, die Menge des aus der Lösung wieder ausfällbaren Eiweisses und schliesslich die Viskosität des Fällbaren. Die Versuchsanordnung

war so zu treffen, dass die Einwirkung der Lauge auf das Fleischmehl bei einer bestimmten Temperatur sofort einsetzte, weil nur so eine definierte Zeitmessung möglich ist. Auch musste die Hydrolyse plötzlich unterbrochen werden können.

Durchführung: Für Versuch Fig. 1 wurde 2,5 g Fleischmehl mit 45 ccm Wasser in einem Philipsbecher von 250 ccm auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich die konstante Temperatur von 92° einstellte. Nun erwärmten wir 0,5 g NaOH in 5 ccm H_2O gelöst bis unmittelbar vor das Sieden. Als Anfang der Reaktion galt nun der Moment, da diese Lauge in die heisse Fleischmehlaufschlämmung gegossen wurde, unter kurzem Umschütteln des Reaktionsgemisches. So erreichten wir eine Temperaturkonstanz im Reaktionsgemisch von $\pm$ 1° vom ersten Augenblick an.

Zur Beendigung der Hydrolyse stellten wir den Kolben rasch in kaltes Wasser und gossen zugleich stark verdünnte Schwefelsäure dazu. Die Säuremenge war so bemessen, dass nach dem Zugeben zum Reaktionsgemisch gerade ein p_H von 7 - 8 resultierte. Vorversuche hatten gezeigt, dass bei diesem Flottenverhältnis hiefür etwa 0,85 der der Lauge aequivalenten Säuremenge notwendig ist.

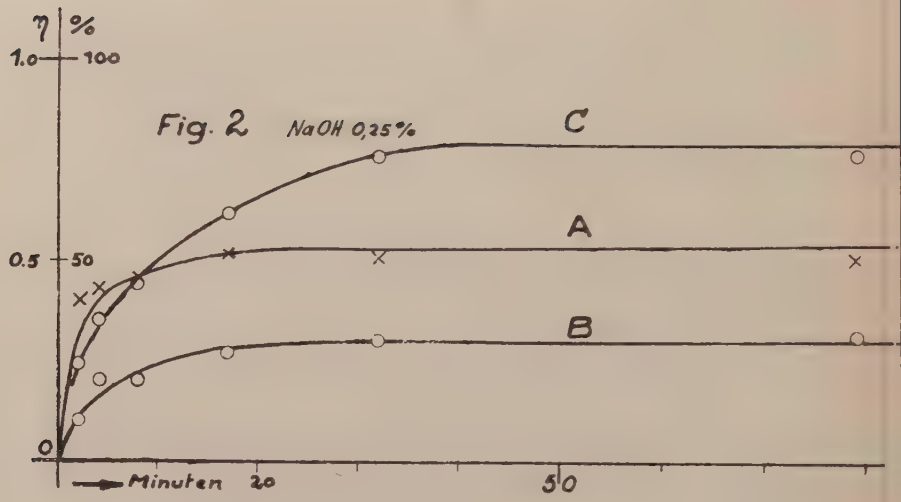
Durch Zentrifugieren wurde der ungelöste Rückstand von der Flüssigkeit abgetrennt. Die nassen Bodenkörper wurden gewogen und der Trockengehalt einer Probe davon bestimmt. Der hieraus berechnete Gesamttrockenrückstand, subtrahiert von der ursprünglichen Menge Fleischmehls gibt an, wieviel in Lösung ging. So wurde die Kurve A gewonnen.

Das Filtrat wurde dreifach verdünnt und mit Essigsäure versetzt bis zum isoelektrischen Punkt, der bei p_H = 4,8 liegt, und das ausgefallene Eiweiss nach dem Absetzen zentrifugiert. Die über-

stehende Flüssigkeit, die nur noch Elektrolyte und niedermolekulares Material, hauptsächlich Aminosäuren, enthält, wurde nicht weiter verarbeitet. Die Bodenkörper wurden mit Wasser aufgeschlämmt und zentrifugiert.

Wollte man jetzt die Niederschläge, die eine weisse Paste darstellen, unmittelbar trocknen, so würden sie sich zu braunen, kompakten hornartigen Körpern zusammenziehen. Um ein pulverförmiges Trockenpräparat zu erhalten, das zur Wiederauflösung geeignet ist, schlämmten wir daher die Bodenkörper mit wasserfreiem Aceton auf, zentrifugierten und wiederholten diese Operation noch zweimal. Trocknet man nunmehr im Vakuum, so erhält man ein feines Pulver. Damit das Präparat dabei nicht verspritzt, kann man mit Gummiband eine Schutzkappe aus Tuch über den Rand des Zentrifugenglases spannen.

Als Lösungsmittel für das Eiweiss zur Viskositätsbestimmung erwies sich eine wässrige Lösung von Harnstoff (49 g Harnstoff + 51 g Wasser). Die Substanzen wurden in kleinen Stöpselflaschen von 10 ccm eingewogen und die Harnstofflösung mit der Pipette zugegeben. Die Stöpsel werden leicht gefettet am obern Rand, damit nicht Lösung austritt und der Harnstoff auskristallisiert. Zur Auflösung muss, je nach der Viskosität der Substanz, stunden- bis tagelang geschüttelt werden. Wählt man als Einwage 10 bis 20 mg auf 5 ccm Lösungsmittel, so erhält man im Durchschnitt spezifische Viskositäten von 0.1 bis 0.2. Die Durchflusszeiten wurden im Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Als Viskositätszahl η ist auf den Kurven angegeben der Quotient der spezifischen Viskosität durch die Konzentration an Eiweiss, angegeben in g pro 100 ccm Harnstofflösung.


η
%
1.0
100
0.5
50
0
Fig. 2 NaOH 0,25%
C
A
B
Minuten
20
50

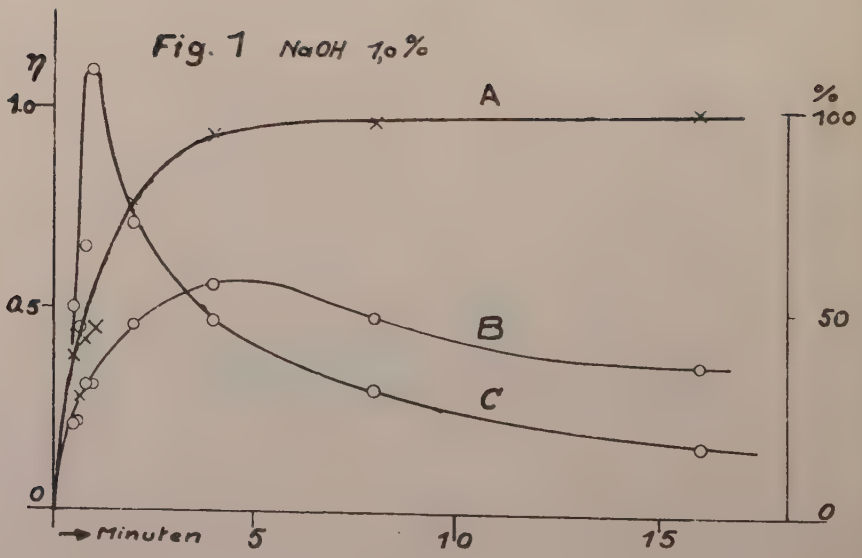


Fig. 1 NaOH 1,0%
η
1.0
0.5
0
A
B
C
%
100
50
0
Minuten
5
10
15

Die Kurven der Figuren 1 und 2 stellen die Menge des in Lösung gegangenen (A), die Menge (B) sowie die Viskosität (C) des davon fällbaren Anteils dar in Abhängigkeit der Zeit. Vergleicht man zunächst die Kurven des in Lösung gegangenen (A) in Fig. 1 und 2, so erkennt man, dass die Auflösung in 2, der Versuchsreihe mit der kleineren Laugenkonzentration, bedeutend langsamer vor sich geht als in Fig. 1. Kurve B (Menge Fällbares) von Fig. 1 sinkt nach anfänglichem Anstieg wieder ab, was bedeutet, dass der ausfällbare Teil des Aufgelösten immer kleiner wird. Der andere Teil ist so niedermolekular geworden, dass bei p_H 4,8 keine Ausfällung mehr erfolgt. In Fig. 2 ist der Abfall von B nicht so deutlich zu erkennen, weil die Reaktion durch das Aufbrauchen der Lauge beinahe zum Stillstand gekommen ist.

Auffällend ist der Verlauf der Viskosität von Fig. 1 (Kurve C). Der Wert $\frac{\eta_{sp}}{c}$ durchläuft ein ausgesprochenes Maximum, um dann in konkaver Kurve abzufallen. Während der hier geschilderte Verlauf der Mengenverhältnisse in unserem System ohne weiteres durch rohe Vorstellungen qualitativ zu verstehen ist, erfordert die Deutung des Viskositätsmaximums etwas verfeinerte Anschauungen über den Verlauf eines solchen Abbauvorgangs.

Bevor wir aber irgendwelche Theorie über den Abbauvorgang entwickeln, seien Versuche an einem andern System beschrieben, in welchem ebenfalls ein hochmolekularer Festkörper durch hydrolytischen Abbau allmählich in Lösung gebracht wird. Als ein derartiges Modellsystem, an welchem allgemeine Gesetzmässigkeiten solcher Festkörper-Abbauvorgänge studiert werden können, eignet sich Zellulose im Verein mit Salzsäure.

Festkörperabbau an Baumwolle durch konzentrierte Salzsäure.

Wegleitend für die Wahl unseres Modells waren Untersuchungen von Willstätter und Zechmeister (1). Die genannten Autoren unterwarfen Zellulose der Hydrolyse durch starke Salzsäure. Sie fanden im Hydrolysengemisch Tetrose, Triose, Biose und Glucose. Das Ergebnis ihrer Arbeit war also die Kenntnis der niedrigsten Produkte, die bei dem Abbau entstenen.

Wichtig für uns war die Beobachtung, dass eine Salzsäure mit der Dichte höher als 1,200 Baumwolle sofort zu einer hochviskosen klaren Flüssigkeit auflöst, Konzentrationen wenig darunter (1,196) bewirken bloss Quellung und allmählichen Angriff, während eine Salzsäure von der Dichte 1,190 überhaupt keine sichtbare Veränderung hervorbringt. Hat ein Angriff stattgefunden, so lassen sich die gelösten Anteile von Zellulose durch Verdünnen der Säure mit Wasser wieder ausfällen in Form eines feinflockigen Niederschlages.

Es galt nun, eine Säuredichte auszusuchen, die ungefähr analoge Verhältnisse wie beim System Fleischmehl/Lauge reproduziert, welche also die Faser zum Quellen bringt, ohne sie ganz zu lösen.

Vorversuche.

Zunächst ergänzten wir die Beobachtung von Zechmeister, dass sich die lösende Wirkung in einem kleinen Konzentrationsintervall der Salzsäure ausserordentlich

---

(1) Berichte D.chem.G. 46, S 2401, 62, 722.

schroff mit der ihrer Konzentration ändert, durch quantitative Versuche. In einzelnen Proben liessen wir Salzsäure verschiedener Dichte auf Baumwolle einwirken, wobei wir jeweils die Dauer der Einwirkung (2 Minuten), die Temperatur (15°) und das Flottenverhältnis (0,6 g Baumwolle auf 20 ccm Säure) konstant hielten. Bestimmt wurde in jeder Probe die Menge des ungelösten Rückstandes.

Die Bestimmung der Säuredichte erfolgte im Normalaräometer, wobei ein Teilstrich eine Einheit der dritten Dezimale bedeutete, die vierte Dezimale wurde geschätzt mit einem Fehler von ± 0,0004 der gemessenen Dichte. Das Aräometer wurde zuvor mit Salzlösungen, deren Dichte pyknometrisch ermittelt war, kontrolliert und genau befunden. Vor der Messung kam die Vorratsflasche mit der Säure und das Aräometerglas in den Thermostaten von 15°, damit man das Aräometer sofort nach dem Einfüllen ablesen konnte, da sich bei diesen Konzentrationen die Dichte schon nach kurzem Stehen an der Luft merklich ändert. Auch wurde wegen des grossen Ausdehnungskoeffizienten der Salzsäure die Temperatur unmittelbar vor der Ablesung nochmals kontrolliert. Die Proben des Ausgangsmaterials, je 0,6 g "hydrophile Verbandwatte" (Brun, Schaffhausen) befanden sich in Jenaer 50 ccm Enghalsflaschen, im Thermostat auf 15° vorgekühlt. Die Reaktionszeit wurde vom Moment des Einfüllens der 20 ccm Säure an gemessen. Die Beendigung der Reaktion erfolgte durch Zugeben der gleichen Menge auf 0° gekühlter 50-prozentiger Lösung von Zinkchlorid in Wasser. Dadurch wird einerseits die Säurekonzentration durch Verdünnung soweit herabgesetzt, dass die Hydrolysengeschwindigkeit unschädlich klein wird, andererseits die gebildete Hemizellulose in Lösung gehalten, sodass diese durch Absaugen auf einem Glasfilter von der ungelösten Faser zu trennen ist. Die Faser lässt

sich nun auf dem Filter mit wenig Zinkchloridlösung und viel Wasser auswaschen und dann trocknen. Will man, wie dies in den Hauptversuchen durchgeführt ist, die Hemizellulose aufarbeiten, so legt man im benutzten Saugkolben Wasser vor, sodass aus dem eintropfenden Filtrat die Hemizellulose quantitativ durch Verdünnen des dispergierenden Elektrolyten ausgefällt wird.

In Fig. 3 sind die so erhaltenen prozentualen Mengen Rückstandes gegen die Säuredichten aufgetragen. Die Messungen erstrecken sich auf das Dichteintervall von 1,190 - 1,198. Bei höheren Dichten muss die Kurve sehr rasch abfallen, denn schon eine Säure von 1,200 löst die Baumwolle in 2 Minuten glatt zu einer optisch vollkommen homogenen hochviskosen Flüssigkeit auf. Wir dürfen also für d = 1,200 den Faserrückstand als Null einsetzen. Das gestrichelte Stück der Kurve stützt sich nicht mehr auf Messungen, denn die hohe Viskosität der Lösung und die stark gequollenen Faserrückstände erschwerten die Filtration zu sehr.

Die Kurve soll nun die ursprüngliche Frage beantworten, nämlich welche Säurekonzentration zu einem Modellsystem für die Eiweissversuche geeignet sein wird. Der rechte, steile Teil der Kurve kommt aus zwei Gründen nicht in Frage. Erstens ist es an sich schwierig, den Gehalt einer starken Salzsäure für viele Einzelproben genau konstant zu halten. Diese Unsicherheit im Versuch würde noch vergrössert, wollte man in einem Konzentrationsgebiet arbeiten, wo der Versuchsverlauf so empfindlich von der Konzentration abhängt, wie die Steilheit der Kurve angibt.

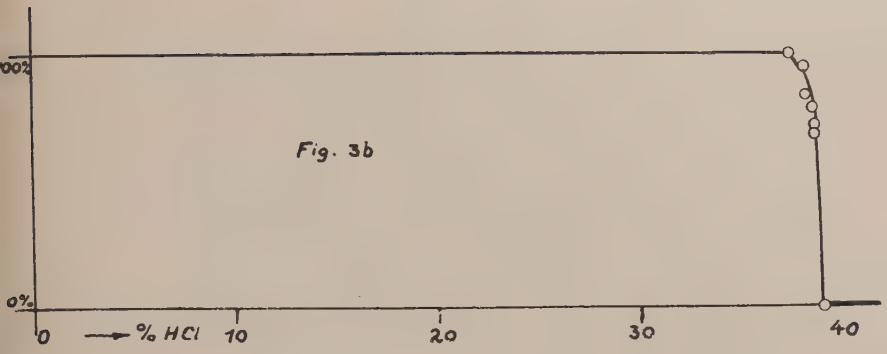


Fig. 3b

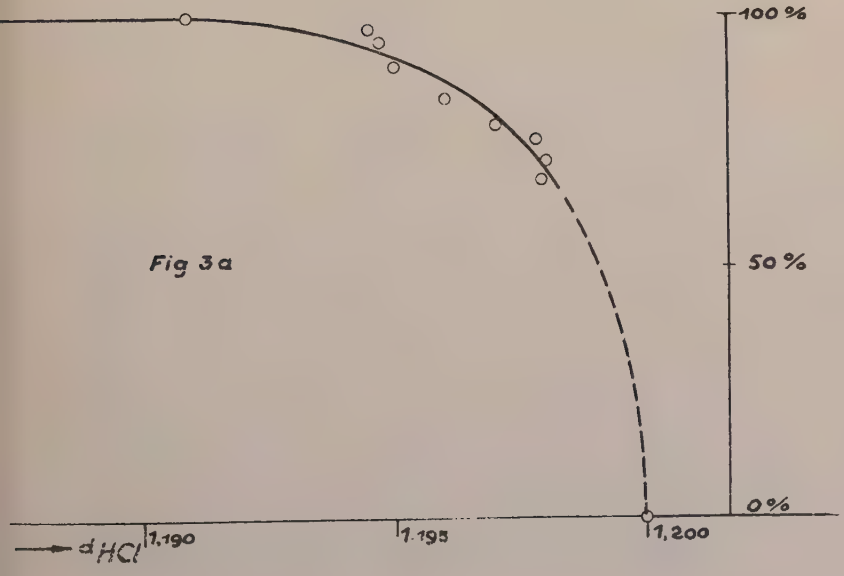


Fig 3a

Zweitens käme man bei dieser grossen Auflösgeschwindigkeit zu sehr kurzen Versuchsdauern, wenn man eine aufschlussreiche Zeitreihe disponieren wollte. Dann aber würden die unvermeidlichen Fenler in der Zeitmessung beim Beginn und beim Abbrechen der Reaktion zu stark ins Gewicht fallen. Somit wird das flache Stück von d = 1,1930 bis d = 1,1950, in welchem der Angriff eben merklich ist - etwa 3 - 10 % in zwei Minuten - für unsere Versuche zu wählen sein.

Es sei noch auf eine theoretische Bedeutung der eben mitgeteilten Versuche hingewiesen.

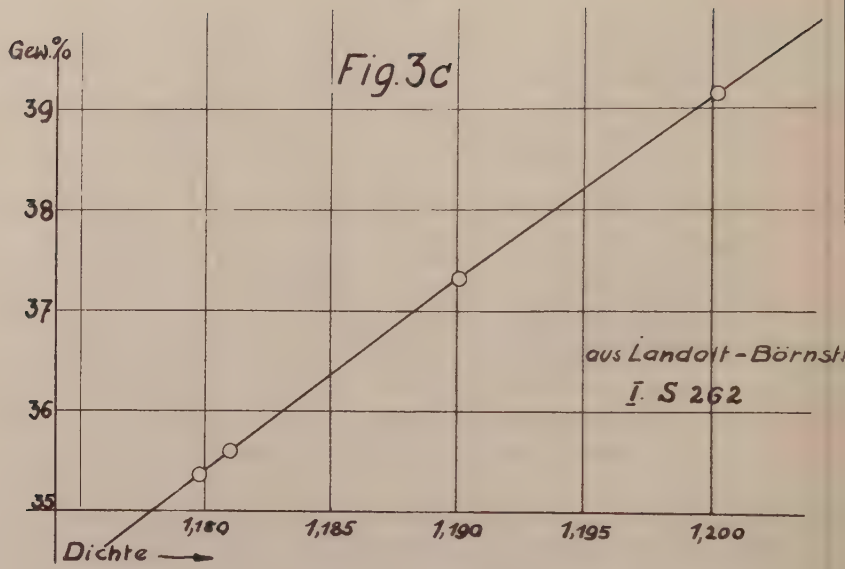
In Fig. 3b sind die Ergebnisse nochmals graphisch dargestellt, jedoch in einem Massstab, der mit der Säurekonzentration Null beginnt, im Gegensatz zu Fig. 3a, in welcher das interessante Intervall stark auseinandergezogen ist. (Zur Umrechnung der Dichte in Prozente dient Kurve 3c). Aus Fig. 3b ersieht man deutlich, dass sich die lösende Wirkung der Salzsäure auf Zellulose in Abhängigkeit von der Säurekonzentration sich mit dieser in einem bestimmten kleinen Intervall durchaus sprunghaft ändert. Dies dürfte zum Schluss berechtigen, dass die Auflösung nicht einfach die unmittelbare Folge eines fortschreitenden hydrolytischen Abbaus der einzelnen Makromoleküle am Festkörper sei, da sich die rein hydrolytische Wirkung der Salzsäure sicher kontinuierlich mit der Konzentration ändert. (Dabei ist die Frage, ob die Hydrolyse durch die H'Ionen oder die HCl-Molekeln bedingt sei, unwesentlich.) Es scheint viel mehr, dass mit steigender Konzentration an einem Punkt ein Energieschwellenwert erreicht wird, der gerade imstande ist, die Gitterkräfte der Zellulose zu

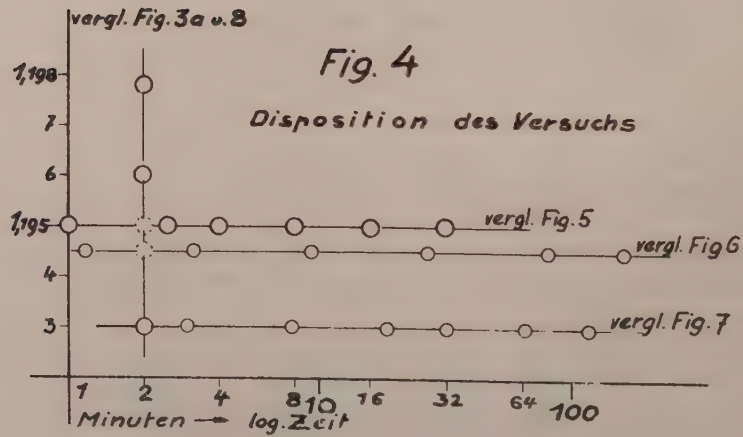
überwinden. Da der kristalline Bau der Zellulose heute als sicher gilt, kann man eine ganz bestimmte, nicht statistisch streuende Gitterenergie der Zellulose voraussetzen, deren Ueberschreitung durch die Aktivität des angreifenden Reagens einen Zusammenbruch des Gitters zur Folge hat. Wir haben also einen formal analogen Vorgang wie das Schmelzen eines niedermolekularen Kristalls, wo auch mit einer bestimmten Temperatur die kinetische Energie der Wärmebewegung die potentielle, nicht statistisch streuende Gitterenergie überbietet. Ein amorpher Körper dagegen, bei dem die Bindungsenergien zwischen den Bauelementen nicht von einheitlicher Grösse sind, schmilzt niemals scharf.

Allerdings ist festzustellen, dass der "Sprung" in der Kurve, vergrössert betrachtet (Fig. 3a), doch deutlich abgerundet ist. (Auf diesem gleitenden Uebergang beruhen ja gerade die durchzuführenden Modellversuche. Wahrscheinlich hängt diese Abrundung der Kurve mit Fehlstellen zusammen, die ein Streuen der Gitterenergie gegen kleinere Werte bewirken. Es ist ja auch der linke Teil der Kurve abgerundet!)

Reihenversuche mit Salzsäure und Zellulose.

Disposition: Schon bei den Eiweissversuchen wurde darauf hingewiesen, dass das Zeit/Viskositäts-Diagramm von der Konzentration der einwirkenden Lauge stark abhängt. Wie nun aber die Vorversuche mit Baumwolle und Salzsäure gezeigt haben, ist gerade bei diesem System der Verlauf der Auflösung ausserordentlich stark von der Konzentration


Gew.%
Fig. 3c
39
38
37
36
35
aus Landolt-Börnst
I. S 262
1,180
1,185
1,190
1,195
1,200
Dichte


vergl. Fig. 3a u. 8
Fig. 4
Disposition des Versuchs
1,198
7
6
1,195
4
3
vergl. Fig. 5
vergl. Fig 6
vergl. Fig. 7
1
2
4
8
10
16
32
64
100
Minuten
log. Zeit

der Säure abhängig. Um über eine solche Abhängigkeit von 2 Variablen, Einwirkungsdauer und Konzentration, ein vollständiges Bild zu erhalten, muss man also in genügend vielen Einzelversuchen beide Grössen variieren. Bei jedem Versuch sind dann als abhängige Grössen zu bestimmen: Die Menge des in Lösung gegangenen, messbar durch den Rückstand, die Menge und die Viskosität des ausgefällten Materials.

In Fig. 4 ist die Disposition der Versuchsreihen graphisch dargestellt. Auf der Wagrechten sind die Versuchszeiten aufgetragen und auf der Senkrechten die Säuredichten. Die "zweidimensionale Mannigfaltigkeit", nach der wir die Versuchsbedingungen variieren können, ist somit durch die Zeichenebene dargestellt. Die eingezeichneten Punkte bedeuten die ausgeführten Einzelversuche. Insgesamt führten wir bei 3 Säurekonzentrationen (d = 1,1930; 1,1945; 1,1950) eine Reihe von je 5-6 Versuchen mit verschiedener Einwirkungsdauer durch. Zudem machten wir noch je einen Einzelversuch von 2 Minuten bei 2 höheren Konzentrationen. Um die Ergebnisse aller Versuche gleichzeitig überblicken zu können, könnte man die Messresultate jedes Versuchs, z.B. die Viskosität als Ordinate senkrecht zur Zeichenebene über dem entsprechenden Grundpunkt auftragen. Der gesamte Verlauf dieser Grösse in Abhängigkeit der Parameter würde dann durch eine "Landschaft" veranschaulicht. Ebenso könnte man für das "Gelöste" und das "Fällbare" eine entsprechende Landschaft abstecken. Die bildliche Darstellung dieser

Landschaften können wir uns allerdings ersparen, es genügt, Kurven für konstante Säuredichte und konstante Zeit wiederzugeben. In Fig. 4, der "Grundfläche" unserer Landschaft, sind die durch sie gezogenen Schnitte mit Geraden angedeutet.

Experimentelles: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in den Vorversuchen, d.h. eine Probe von 0,6 g Watte wurde mit 20 ccm der Salzsäure bei 15° übergossen und in den Thermostaten gehängt, zur Beendigung des Versuchs mit Zinkchloridlösung verdünnt und in einen Kolben mit vorgelegtem Wasser abgesaugt. Die Rückstände wurden nachgewaschen bis zur Neutralreaktion und getrocknet. (Bei den zwei ersten Reihen, die etwas früher ausgeführt worden waren, arbeiteten wir allerdings noch ohne den Kunstgriff, mit der Zinkchloridlösung die Reaktion zu beenden und zugleich die Hemizellulose in Lösung zu halten. Wir halfen uns damals so: Bei kurzen Versuchszeiten gossen wir zur Beendigung der Reaktion das Gemisch auf das Filter und verdünnten es hier rasch mit kaltem Wasser. Dabei fällt die Hemizellulose zwar aus, aber anfänglich in so feiner Verteilung, dass sie durch das Filter geht und sich so von der ungelösten Faser trennen lässt. Bei länger dauernden Versuchen, wo wegen der grossen Menge der ausfallenden Hemizellulose das Filtrieren auf diese Weise sehr schlecht geht, wurde die unverdünnte Mischung filtriert; der dadurch entstandene Messfehler in der Versuchszeit fällt gegen längere Gesamtzeiten nicht mehr ins Gewicht.)

Der im Saugkolben befindliche feinflockige Niederschlag von abgebauter Zellulose wird mit Wasser in ein Becherglas gespült, zur weiteren Verdünnung der Elektrolyte auf ca. 800 ccm aufge-

füllt, absetzen gelassen und zentrifugiert. Nach 3 bis 4 maligem Waschen und Zentrifugieren ist das über dem Bodensatz stehende Wasser frei von Cl'. Der weisse Bodenkörper, der eine breiartige Konsistenz besitzt, würde beim Trocknen einen glasig durchsichtigen harten Körper ergeben. Um jedoch ein etwas aufgelockertes Produkt zu erhalten, wurde der Bodenkörper mit Aceton aufgerührt und wieder zentrifugiert. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt. Trocknet man den Bodenkörper, der jetzt mehr körnig-pulverig aussieht als schleimig-breiig, so resultiert zwar ein grobes Pulver. Aber es ist auch bei sorgfältigem Evakuieren fast unvermeidlich, dass das Präparat in heftigem Stoss aus dem Zentrifugenglas verspritzt. Daher wurde ohne Vakuum über Silicagel getrocknet. Dabei zog sich der Niederschlag im Zentrifugenglas zu einer harten, trüben Halbkugel von etwa 100 mal kleinerem Volumen zusammen. Die Körper wurden miteinander im Vakuum über Schwefelsäure 12 Stunden getrocknet, wobei sie noch einen gewissen Wassergehalt aufwiesen. Dieser wurde in 2 Proben durch 10 tägiges Trocknen im Hochvakuum ermittelt. Die Gewichte wurden auf Trockensubstanz umgerechnet. Zur Molekulargewichtsbestimmung diente das von Fivian (2) erprobte Verfahren: Ueberführen in polymeranaloges Nitrat und Viskosimetrieren in Butylacetat.

Nietriergemisch: 2,5 g Phosphorpentoxyd.
3,0 g Orthophosphorsäure-Halbhydrat.
2,0 ccm rauchende Salpetersäure.

---

(2) Dissertation, Bern, 1939.

Die feinpulverisierten Proben der Hemizellulose wurden in das eiskalte Nitriergemisch eingetragen und nach kurzem Durchschütteln unter Zugabe einiger Glasperlen 8 Stunden bei 0-5° nitriert. Dann wurde abfiltriert und mit viel eiskaltem Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde mit Aceton gelöst, die Lösung filtriert und durch Einrühren in Wasser gefällt. Dabei fallen die Nitrate in Form von Fasern aus, die sich um den Glasstab wickeln. Von den abfiltrierten und getrockneten Präparaten lösten wir gewogene Mengen in Butylacetat auf. Die Lösungen wurden im Ostwaldschen Viskosimeter auf ihre Durchflusszeit gemessen. Auf den Kurven ist als Viskositätszahl der Betrag $\frac{\eta_{sp}}{c}$ angegeben, sowie der daraus berechnete Polymerisationsgrad *). Als Grundmolekulargewicht ist 288 eingesetzt (Fivian) (2). Um sich dem $\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ genügend zu nähern, wurden die Lösungen so verdünnt angesetzt, dass das η_{sp} kleiner als 0,2 ausfiel.

---

*) Die Handhabung des Staudingerschen Viskositätsgesetzes ist hier als bekannt vorausgesetzt.

(2) W.Fivian, Dissertation, 1939, Bern.

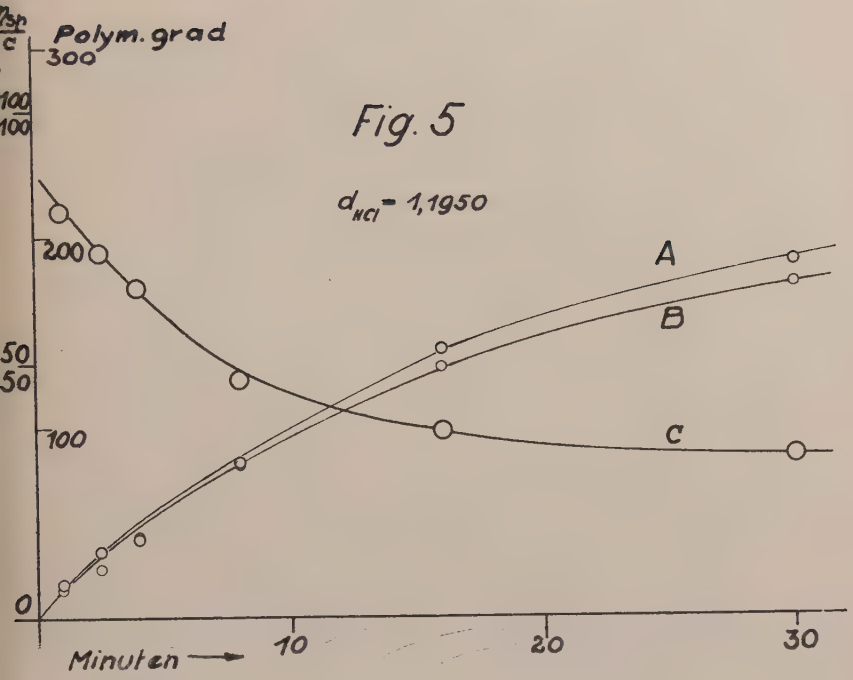


Fig. 5

d_{HCl} = 1,1950

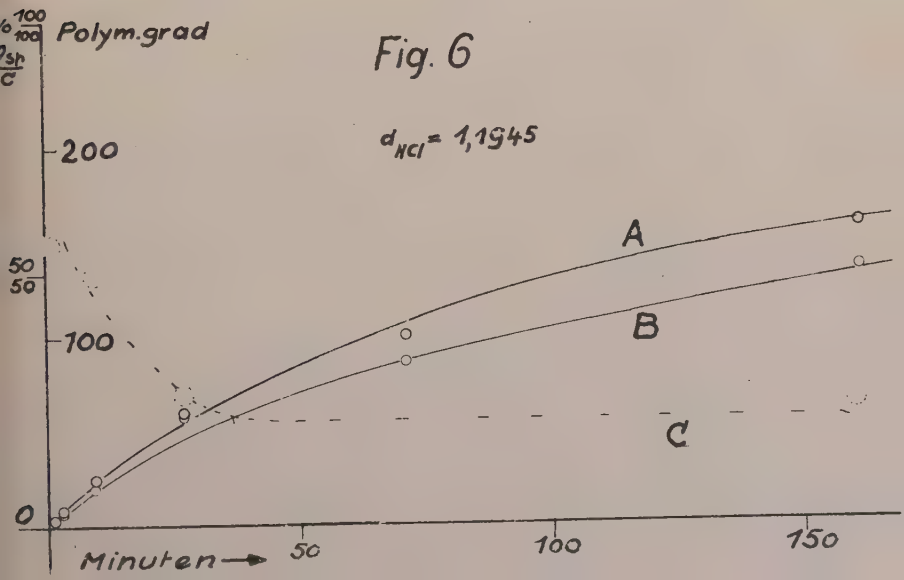


Fig. 6

d_{HCl} = 1,1945

Die Diskussion der Resultate sei an Fig. 5 begonnen. In diesem Versuch wurde die Zeit variiert im Umfang von einer bis dreissig Minuten bei einer Säuredichte von 1,1950. Die Zunahme des in Lösung gegangenen (Kurve A) mit der Zeit erfolgt gleichmässig und recht steil, in 15 Minuten ist gerade die Hälfte des Materials aufgelöst. Die Kurve des Fällbaren (B) verläuft ähnlich, die Differenz der beiden Kurven entsprechend den entstandenen wasserlöslichen Produkten, nimmt auch sehr gleichmässig zu und erreicht in 32 Minuten nur den geringen Betrag von 4 %. Zur Kontrolle der "Stoffbilanz" wurde dieses lösliche Endprodukt für eine Versuchszeit, nämlich 32 Minuten auch experimentell gefasst.

> Hiezu wurde der Versuch, der in Fig. 5 der Abszisse von 32 Minuten entspricht, parallel ein zweites Mal angesetzt, die Reaktion jedoch einfach durch Eingiessen des gesamten Reaktionsgemisches in viel Wasser zum Stillstand gebracht. Auf die Aufarbeitung des Bodenkörpers, der jetzt aus dem Ungelösten und dem Gefällten bestand, wurde diesmal verzichtet. Die löslichen Anteile wurden durch mehrmaliges Aufschlämmen des Bodenkörpers mit Wasser und nachfolgendes Zentrifugieren ausgezogen. Die überstehende Lösung samt den Waschwässern wurde im Vakuum bei 30° eingedampft, der etwas braun gefärbte Rückstand wog 0,027 g = 4,5 %.

Bei der Diskussion von Fig. 6 ist zunächst festzustellen, dass die Säuredichte bei dieser Versuchsreihe 1,1945 beträgt, dass also der Unterschied gegenüber der Versuchsreihe von Fig. 5 (d = 1,1950) knapp über der

Fehlergrenze der Dichtemessung liegt. Die Auswirkung dieses kleinen Unterschiedes ist sehr überraschend. Die Kurvenbilder A und B sehen zwar ziemlich ähnlich aus wie in Fig. 5, dabei ist aber zu beachten, dass der Zeitmassstab in Fig. 6 absichtlich 5 mal enger gewählt ist! Die in Lösung gegangenen Mengen nehmen also auch hier gleichmässig zu, nur wickelt sich der Vorgang in Fig. 6 bedeutend langsamer ab. Die Kurven A lassen sich einfach theoretisch deuten. Wir nehmen erstens an, dass die geometrische Form eines Faserquerschnittes während des ganzen Auflösevorgangs sich selber ähnlich, z.B. kreisförmig bleibe. Zweitens soll die Auflösegeschwindigkeit (definiert als der Differentialquotient der gelösten Menge nach der Zeit) proportional der Faseroberfläche sein. Die Mantelfläche eines Zylinders ist aber proportional der Wurzel aus dem Volumen, also auch dem Gewicht, in unserem Falle der Menge noch ungelösten Materials, so dass gilt:

$$F = k_1\sqrt{1-A}$$

(1-A ist die Menge ungelösten Materials, die man durch Subtraktion der Werte aus Kurve A von 100 % erhält.) Die Auflösgeschwindigkeit, also die Zunahme von A nach der Zeit, ist aber der Fläche proportional, sodass gilt:

$$\frac{dA}{dt} = k_2 \cdot F = k_2 \cdot k_1\sqrt{1-A} = k \cdot \sqrt{1-A}$$

Integration der Differentialgleichung

$$\frac{dA}{dt} = k\sqrt{1-A}$$

ergibt:

$$\int \frac{dA}{k\sqrt{1-A}} = \int dt = t + C$$

$$-\frac{2}{k}\sqrt{1-A} = t + C$$

$$\frac{4}{k^2}(1-A) = (t+C)^2$$

$$1-A = \frac{(t+C)^2 \cdot k^2}{4}$$

$$A = 1 - \frac{(t+C)^2 k^2}{4}$$

Das heisst also, wenn die zugrundegelegten Annahmen zutreffen, ist A eine quadratische Funktion der Zeit und die Kurve A ist als ein Stück einer auf den Kopf gestellten Parabel aufzufassen. Tatsächlich lassen sich die eingezeichneten Werte innerhalb der Fehlergrenzen durch eine Parabel verbinden. (Diese kurze mathematische Diskussion soll bloss zu dem Verständnis der Kurve A beitragen und steht in keinem Zusammenhang mit der später folgenden Behandlung des Viskositätsverlaufes.)

Etwas ausführlicher wollen wir uns mit den Ursachen abgeben, welche die Viskositätslandschaft formen. Auf Grund einleuchtender Annahmen soll eine Anschauung über den gesamten Auflösvorgang entwickelt werden. Aus dieser Anschauung, die gar keine Voraussetzung macht über die spezielle Struktur des Ausgangsmaterials, wird ein mathematischer Ansatz abgeleitet. Er bedeutet aber eher ein übersichtliches Hilfsmittel zur qualitativen Dis-

kussion der Resultate als eine explizite Formel zur exakten Berecnnung der Viskosität. Nach der Ueberprüfung des Ansatzes für die Diagramme der Zelluloseversuche wird ein Weg angedeutet, wie der eigenartige Verlauf der Viskosität bei den Versuchen mit Fleischmehl zu erklären ist. Die Anscnauung, die man sich beinahe zwangsläufig von unserem Vorgang machen muss, ist folgende:

Setzen wir das hochmolekulare Material, wie hier die Baumwolle dem angreifenden flüssigen Agens aus, in unserem Falle der Säure, so liegt ein grobdisperes zweiphasiges System vor. Wir haben die Möglicnkeit in jedem beliebigen Augenblick die feste von der flüssigen Phase zu trennen. Wir können die Vorgänge in beiden Phasen für sich betrachten und die Wechselbeziehungen, durch welche der Zustand der einen Phase von der andern beeinflusst wird, angeben. Die Säure bewirkt zweierlei. Erstens quillt unter ihrem Einfluss der Festkörper, und lösliche Bruchstücke davon bröckeln ab. Zweitens bewirkt die Säure einen hydrolytischen Abbau in der flüssigen Phase. Eventuell baut die Säure auch noch den gequollenen Festkörper im Innern ab. Wir wählen als Mittelpunkt der Betrachtung die flüssige Phase, weil die Vorgänge darin so übersichtlich sind, dass man sie auch mathematisch fassen kann. Wir betrachten den Zustand in der flüssigen Phase als Funktion der Zeit. Zur Zeit t sei im angreifenden und lösenden Medium gelöst eine bestimmte Menge c_L Material von einem gewissen Molekülbestand, davon sei fällbar die Menge c_F. Für unsere sta-

tistische Ueberlegung können wir auf die Kenntnis der Verteilungskurve der Polydisperisität verzichten und rechnen mit Durchschnittsmolekulargewichten. Für den Anteil an gelöstem Material wollen wir es mit M_L bezeichnen, für das davon fällbare mit M_F. Eine Veränderung des Molekulargewichtes des fällbaren (also durch die Viskosimetrie erfassten) Anteils nach der Zeit $\left(\frac{d M_F}{d t} \right)$ wird zustande kommen durch die beiden Teilvorgänge:

a) Nachlieferung von (offenbar hochmolekularem) Material aus dem Festkörper, gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht H und eine Lieferungsgeschwindigkeit $\left(\frac{d c_L}{d t} \right)$. H braucht natürlich keine Konstante zu sein, sondern wird mit der Zeit abnehmen, falls die Säure auch den Festkörper im Innern abbaut.

b) Hydrolyse am ganzen flüssigen Bestand, ein Vorgang, der umso wirkungsvoller sein wird, je länger die vorliegenden Molekeln sind, also in erster Näherung proportional dem Molekulargewicht und natürlich abhängig von der Konzentration des Hydrolysenkatalysators Säure. Dabei wird auch eine gewisse Menge niedermolekularen Materials entstehen, das sich der Fällung entzieht $(c_L - c_F)$.

Der Vorgang A sucht das Durchschnittsmolekulargewicht zu erhöhen, B dagegen zu erniedrigen. Dementsprechend würde die Differentialgleichung gelten für die zeitliche Veränderung des Molekulargewichtes an Fällbarem:

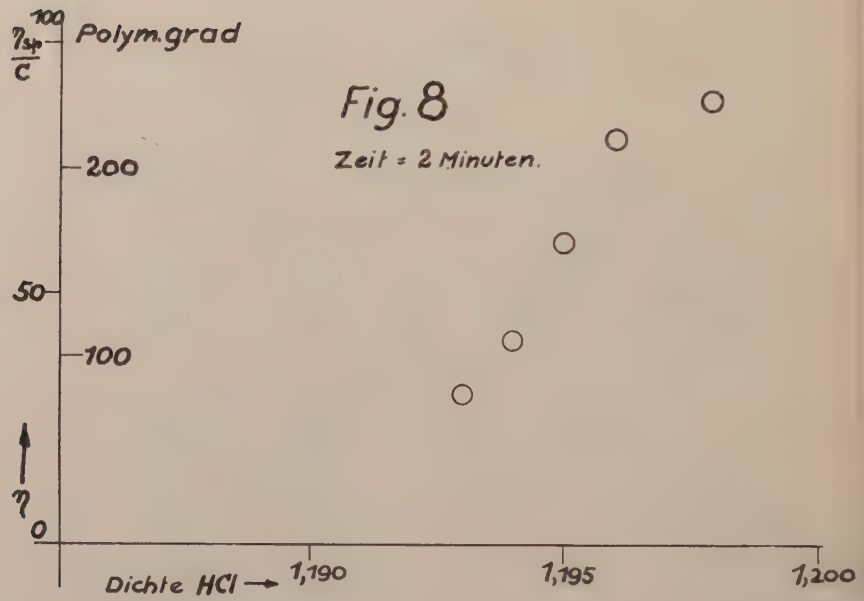
$$\frac{dM_F}{dt} = \frac{(H-M_F)\frac{dC_L}{dt}}{C_F} - K M_F$$

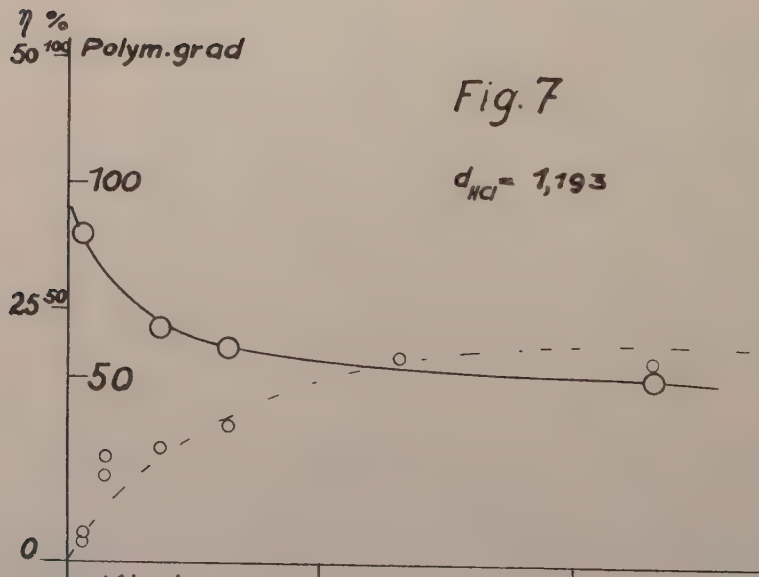
Das Glied a, entsprechend dem Vorgang a, beschreibt von der flüssigen Phase aus gesehen keinen chemischen, sondern bloss einen physikalisch statistischen Vorgang: Die Durchschnittseigenschaft einer "Menge" ändert sich beim Beigesellen neuer Elemente umso rascher, je verschiedener die neuen Elemente vom Durchschnitt sind $(H-M_F)$, je mehr in der Zeiteinheit kommen $(\frac{dcL}{dt})$ *), und je kleiner die ursprüngliche Menge ist (c_F). Als Menge mit beobachtbarer Eigenschaft betrachten wir wohlgemerkt das Fällbare und nicht das Gesamtgelöste.

Das Glied b entspricht dem hydrolytischen Abbau, es würde für sich integriert einen exponentiellen Abfall des Molekulargewichtes ergeben, was in erster Näherung anzunehmen ist. Der jeweilige Wegfall der Spaltstücke von einer gewissen Kleinheit an, nötigt uns zu einer Korrektur des Gliedes b. Die messbaren Viskositäten des Fällbaren werden sich asymptotisch nicht dem Wert Null nähern, sondern einem Minimalwert, der Viskosität des "eben noch Fällbaren", den wir mit M_{min} bezeichnen wollen. Wirksam für den m e s s baren Viskositätsabfall ist dann die Differenz des Molgewichtes von diesem Wert.

---

*) Hier muss natürlich stehen: "Gewichtszunahme des Gesamtgelösten", nicht etwa des Fällbaren, experimentell bestimmbar durch die Gewichtsabnahme des Festkörpers.


Polym.grad
Fig. 8
Zeit = 2 Minuten.
200
50
100
0
Dichte HCl →
1,190
1,195
1,200


Polym.grad
Fig. 7
100
50
0

Die Gleichung lautet dann:

$$\frac{d M_F}{d t} = \frac{(H - M_F)\frac{d C_L}{d t}}{C_F} - K\left(M_F - M_{min}\right)$$

Wir wenden nun die Formel an zur Besprechung der Viskositätskurven C der Figuren f, (6) und 7 *). Im ersten Moment des Angriffs geht offenbar senr hochmolekulares Material in Lösung. Sofort setzt aber auch der hydrolytiscne Abbau ein, der das Molekulargewicht des Gelösten vermindert. Die Nachlieferung von neuem hochmolekularem Material wirkt zwar dem Abfall des Molekulargewichtes entgegen, kann ihn aber nicht verhindern. Da die Säure aber auch den ungelösten Festkörper hydrolytisch abbaut, bleibt H nicht konstant, sondern es sinkt ab. Dieser zeitliche Abfall der Grösse H lässt sich auch experimentell überprüfen durch eine Molekulargewichtsbestimmung des ungelösten Rückstandes. Dabei machen wir zwei Annahmen. Erstens sei der Abbau durch die Säure im Fest-

---

*) Die Versuche, die den Figuren 6 und 7 zugrunde liegen, sind in Bezug auf die Qualität der Ausführung mehr als Vorversuche für den Versuch der Fig. 5 zu betrachten. Bei Versuch 7 war die Technik der Ausbeutebestimmung weniger vollkommen, sodass den Kurven A und B eine grössere Unsicherheit anhaftet, dagegen sind die Viskositätswerte zuverlässig. Das Umgekehrte gilt für Fig. 6; hier wurden die Kurven A und B mit besserer Versuchstechnik gewonnen, während die Viskositätsbestimmungen misslungen sind. Trotzdem können die punktierten Kurven zu groben Vergleichen herangezogen werden.

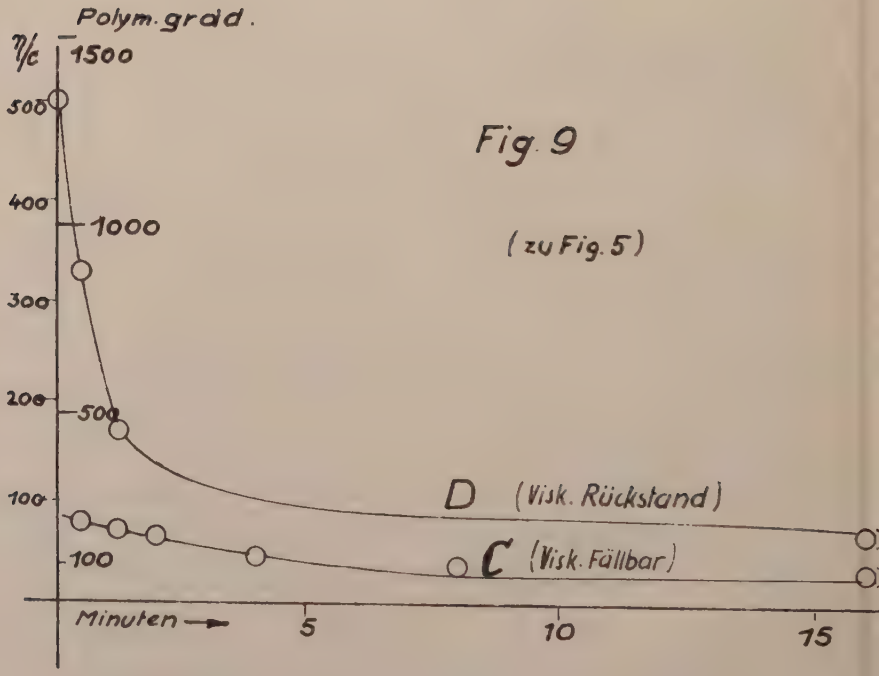

Polym. grad.
η/c
1500
500
400
1000
300
200
500
100
100
D (Visk. Rückstand)
C (Visk. Fällbar)
Minuten
5
10
15

Fig. 9

(zu Fig. 5)

körperverband in der ganzen Tiefe der Faser gleichmässig erfolgt, da die Quellung der Salzsäure erlaubt, in die Mizellen einzudringen. Zweitens finde bei der Auflösung keine Fraktionierung statt, denn ein Herausdiffundieren von Zellulosebruchstücken aus dem Mizellinnern ist unwahrscheinlich. Dann können wir H, das Molekulargewicht des in Lösung gehenden gleichsetzen mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad des Festkörpers. Durch Ueberführen in Nitrate und Viskosimetrieren bestimmten wir das Molekulargewicht der Rückstände von Versuch Fig. 5 nach Zeiten von Null (Ausgangsmaterial), 1, 2½ und 32 Minuten. Die Ergebnisse sind auf Fig. 9 aufgetragen als Kurve D, zum Vergleich ist die Kurve C nochmals in entsprechendem Massstab aufgetragen. Die Viskositäten der Rückstände liegen wesentlich höher als diejenigen der fällbaren Anteile; die hydrolysierende Wirkung der Salzsäure im flüssigen Verband ist also recht bedeutend.

Der Einfluss der Nachlieferungsgeschwindigkeit im ersten Glied der Gleichung ergibt sich deutlich aus dem Konzentrations-Viskositäts-Diagramm Fig. 8. Man erkennt, dass die Auflösung stärkerer Säure zu höheren Viskositäten des Fällbaren führt. Das gleiche zeigt sich auch beim Vergleich der Fig. 5 und 7. Fig. 5, die der stärkeren Säure entspricht, weist zu gleichen Zeiten höhere Viskositäten auf, als Fig. 7. Die Hydrolyse in der Flüssigkeit kann natürlich nicht daran schuld sein, denn bei diesem Vorgang würde eine stärkere Säure eher zu niedrigerer Viskosität führen. Auch kann man nicht an-

nehmen, dass in Versuch 7 etwa das aus dem Festkörper kommende Material niedriger molekular sei. Die Erscheinung, dass eine höhere Säurekonzentration höhere Viskositäten erzeugt, ist also nur so zu erklären: Die grössere Geschwindigkeit, mit welcher das Material vom Festkörper in Lösung gent, kompensiert die Hydrolyse im flüssigen Bestand derart über, dass die resultierende Viskosität höher wird. Dass die zur Sprache stehenden Unterschiede in den Auflösegeschwindigkeiten wirklich bedeutend sind, wurde oben schon mehrmals betont.

Anwendung der Theorie auf die Versuche mit dem Fleischmehl.

Wir wollen nun die theoretischen Anschauungen, die im vorhergehenden Abschnitt entwickelt wurden, auch zur Deutu der Zeit/Viskositäts-Diagramme der Eiweissversuche heranziehe Es ist zulässig, den mathematischen Ansatz direkt auf das System Fleischmehl/Lauge zu übertragen, da die zugrunde liegenden Voraussetzungen erfüllt sind.

Die Faser ist ja ohne Hydrolyse in keinem Medium löslich, weder in wässriger Zinkchlorid- oder Harnstofflösung noch in Formamid. Es wird also ein dreidiensionales Makromolekül vorliegen. Mit Alkali erfolgt Hydrolyse bis zu den Aminosäuren. Was bei nicht vollständiger Hydrolyse anfällt, wird ein Gemisch von Ketten-, eventuell von Netzstücken sein, die sich aus Aminosäuren aufbauen.

Wir können also wenigstens physikalisch gesehen die in Lösung gehenden Eiweissbruchstücke als polymerhomologe Rei he ansehen. Wir dürfen auch annehmen, dass die Teilchen stark von der Kugelform abweichen, da die Viskosität mit der Hydrolyse absinkt. In diesem Fall ist aber die Viskosität auch ein Indikator für das Molekulargewicht.

Streng genommen dürfen wir allerdings die Möglichkei nicht ausser Betracht lassen, dass zum Beispiel kugelförmige, fadenförmige und noch komplizierter gestaltete Teilchen im fällbaren Eiweiss nebeneinander vorkommen könnten. Dann wäre es auch möglich, dass bei der Hydrolyse anfänglich kugelförmige Teilchen durch Entknäuelung zu langen Fadenmolekeln

übergehen würden. Dann hätte die Hydrolyse einen ganz anderen Einfluss auf die Viskosität, als das zweite Glied der Gleichung angibt. Auf jeden Fall dürfte man dann nicht mehr Viskosität und Molekulargewicht als aequivalente Begriffe gebrauchen. Derartige Komplikationen können vorerst nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Sollten sie sich bei einer späteren eingehenden Untersuchung als vorhanden erweisen, werden die folgenden Betrachtungen hinfällig.

Wie dem auch sei, wir wollen versuchen, die auffälligste Erscheinung in Fig. 1 zu erklären, nämlich das scharfe Maximum, welches die Kurve der Viskosität durchläuft.

Zur Erklärung des steilen anfänglichen Anstieges kann man verschiedene Ursachen angeben, von denen eine allein oder auch mehrere gleichzeitig wirken können.

Erstens (a) könnte im Festkörper neben dem hochmolekularen Material niedriges vorliegen, und bei der Auflösung würde eine Fraktionierung stattfinden, wobei zuerst das niedriger molekulare in Lösung geht. Dann wäre in der Gleichung der Anfangswert von H klein und würde im Verlauf der Auflösung rasch ansteigen.

Eine zweite Annahme (b) aber wäre die, dass das Molekulargewicht des in Lösung gehenden auch im Anfang nicht zu-, sondern höchstens abnimmt. Dagegen erreicht die Geschwindigkeit, mit welcher Material in Lösung geht, erst nach einiger Zeit ihren Höchstwert. Es geht ja aus der Diskussion des Zellulosemodells eindeutig hervor, dass bei solchen Vorgängen Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeit im Wettlauf mit dem hydrolytischen Abbau in Lösung die Viskositäten entscheidend beeinflussen können. Es ist auch durchaus

möglich, dass erst nach einer starken Quellung der Muskelfaser, was einige Zeit braucht, die lösende Wirkung der Lauge voll zur Geltung kommt.

Als dritte formale Möglichkeit zu einer Erklärung des Maximums (c) käme die oben erwähnte Entknäuelung kugelförmiger Teilchen in Frage, welche ebenfalls ein Hinaufschnellen der Viskositätswerte nach sich ziehen müsste. Dabei könnte die Entknäuelung schon in der Faser vor sich gehen oder erst in der Flüssigkeit.

Schreiten wir nun zur Aussonderung unter diesen Möglichkeiten. Trifft die erste Version zu, haben wir also fraktionierte Auflösung, so müsste sich dies durch folgenden Versuch beweisen lassen: Man unterbricht den Auflösvorgang zu einem Zeitpunkt, wo ein grosser Teil niedermolekulares Material angefallen ist und trennt das Ungelöste davon ab. Bei erneutem Auflösen müsste die Viskosität von Anfang an viel höher liegen und dürfte jedenfalls nicht mehr so krass ansteigen.

Wir führten einen solchen Versuch durch, indem wir einen grösseren Ansatz 30 Sekunden lang dem gleichen alkalischen Angriff aussetzten wie in Versuch Fig. 1, den Vorgang unterbrachen und den ungelösten Rückstand abtrennten. Bei dieser Auflösung gingen 39 % des Fleischmehls in Lösung. Mit dem feuchten Material des Rückstandes setzten wir nun eine Versuchsreihe an wie in Fig. 1, uns allerdings auf das uns interessierende Intervall der ersten Minute beschränkend. Der Verlauf der Viskosität ist in Fig. 10 dargestellt. Das Bild hat sich nicht verändert gegenüber dem Versuch Fig. 1, wir finden genau denselben Viskositätsanstieg.

Somit kann eine Fraktionierung nicht oder höchstens

zu einem unbedeutenden Teil für das Maximum verantwortlich gemacht werden.

Version c, welche die ansteigende Viskosität durch Entknäuelung deuten will, wird durch den Auflösungsversuch Fig. 10 noch unwahrscheinlicher, denn sie setzt ja eine gewisse "Unberührtheit" der Moleküle im Ausgangsmaterial voraus. Nach einer Behandlung mit heisser Lauge, welche 39 % des Materials auslöst, hätte aber eine mögliche Veränderung wie das Entknäueln sicher stattfinden müssen *).

Somit bleibt Version b als die wahrscheinlichste übrig, welche also das Viskositätsmaximum deutet als Folge einer steigenden Auflösegeschwindigkeit. Allerdings lässt sich diese Geschwindigkeitszunahme nicht direkt nachweisen etwa an Hand der Kurve A, weil die Bestimmung der Rückstände hiefür zu ungenau ist. Jedoch ist eine stark zunehmende Auflösegeschwindigkeit wegen der ausserordentlich ausgiebigen Quellung der Fleischmehlfaser in der Lauge durchaus zu erwarten. Denn die Faser braucht nach Zugabe der Lauge noch einige Zeit, um vollständig zu quellen; die grosse innere Oberfläche, welche die Auflösegeschwindigkeit bedingt, bildet sich also erst im Verlauf des Vorgangs aus. Ganz in Analogie zu den Zelluloseversuchen ist es also auch hier die Auflöse-

---

*) Eine direkte Entscheidung der Gültigkeit der Version c wäre möglich durch Messung der Strömungsdoppelbrechung. Auf diese Weise stellte Nitschmann (noch unveröffentlicht) fest, dass die mit einer Viskositätszunahme verbundene "Alterung" von alkalischen, höher konzentrierten Caseinatlösungen sehr wahrscheinlich auf Entknäuelung beruht.

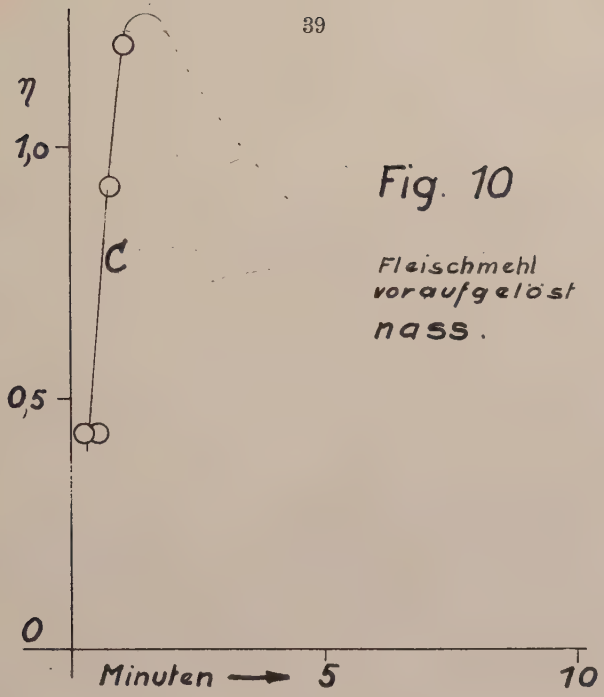


Fig. 10

Fleischmehl voraufgelöst nass.

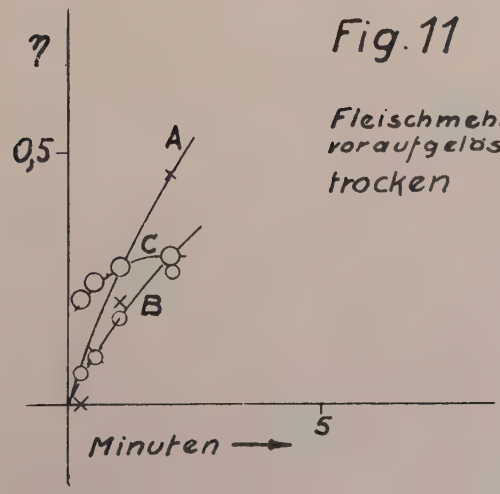


Fig. 11

Fleischmehl voraufgelöst trocken

geschwindigkeit, welche die Viskosität des Fällbaren entscheidend beeinflusst.

Als zusätzliches Material für diese Auffassung sei noch ein weiterer Versuch erwähnt, den wir in einem früheren Stadium der Deutung als misslungenen Fraktionierversuch betrachteten. Die Bedingungen waren gleich wie bei Fig. 10, nur dass der voraufgelöste Rückstand vor der erneuten Laugebehandlung vollständig getrocknet wurde. Dabei zog er sich zu einer hornigen Masse zusammen, die sich nur mühsam zerkleinern liess. Mit diesem Pulver von millimetergrossen Stücken führten wir also eine Reihe durch, wieder gleich wie in Fig. 1. Das Ergebnis zeigt Fig. 11. Die Auflösgeschwindigkeit ist bedeutend kleiner als in Fig. 1, ganz besonders aber die Viskosität.

Zusammenfassung.

1) Der hydrolytische Abbau von Fleischmehl mit Natronlauge wurde zeitlich verfolgt, indem in verschiedenen Einzelversuchen mit systematisch variierten Versuchsbedingungen Menge und Viskosität des in Lösung gehenden Eiweisses gemessen wurde. Dabei zeigte sich, dass der zeitliche Verlauf der Viskosität ein auffälliges Maximum aufweist.

2) Im System Zellulose/konzentrierte Salzsäure wurde ein Modell gefunden für eine derartige Auflösung durch hydrolytischen Abbau am Festkörper. Der zeitliche Verlauf des Abbauvorgangs wurde wie in 1) durch Verfolgung von Menge und Viskosität des Gelösten studiert. Die Viskosität weist bei diesem System kein Maximum auf. Durch eine mathematische Formulierung wurde ihre Abhängigkeit von den übrigen Variablen des Auflösvorgangs, z.B. von der Auflösgeschwindigkeit, ausgedrückt und an Hand der Reihenversuche belegt.

3) Die so gewonnene übersichtliche Formulierung des Abbauvorganges wurde auf die Versuche mit dem Fleischmehl angewendet. Es gelang, das Maximum durch plausible Annahmen zu deuten.

L e b e n s l a u f .

Am 14. Januar 1915 wurde ich, R o l f Wilhelm W e b e r , in Liestal geboren. Ich besuchte in Basel die Primarschule und das Humanistische Gymnasium. Mit der Uebersiedlung meiner Eltern nach Bern trat ich in die Tertia der Literarschule des Berner Städtischen Gymnasiums ein. Nach Absolvierung der Matura begann ich im Herbst 1933 mit dem Studium der Medizin an der Berner Hochschule. Ich schloss die beiden ersten Semester mit der naturwissenschaftlichen Medizinalprüfung ab. Darauf wandte ich mich dem Studium der Chemie zu.